

# 湿态电绝缘对电偶腐蚀行为的影响

赵欣<sup>1</sup> 胡裕龙<sup>1,\*</sup> 董赋<sup>1</sup> 张晓东<sup>2</sup> 王智峤<sup>1</sup>

1) 海军工程大学理学院, 武汉 430033 2) 海军工程大学科研部, 武汉 430033

✉通信作者, E-mail: huy10702@hotmail.com

**摘要** 采用串联不同阻值电阻和 3 种不同的湿态绝缘材料进行了模拟异种金属电绝缘连接构件的电偶腐蚀实验, 研究了湿态电绝缘状态对船体钢-白铜电偶腐蚀的影响。结果表明: 绝缘材料在湿态下可成为电子导电的材料, 湿态绝缘材料的电阻既包括离子导电引起的离子电阻  $R_i$ , 还包括电子导电引起的电子电阻  $R_e$ 。湿态电绝缘下的白铜-船体钢电偶对中船体钢的腐蚀行为主要与湿绝缘材料的  $R_e$  有关。当  $R_e$  小于  $1\text{k}\Omega$  时, 串联电阻时的电偶电流可高于直接短接时的电偶电流, 船体钢的腐蚀速率可高于直接短接时的; 当  $R_e$  大于  $1\text{k}\Omega$  时,  $R_e$  越大, 电偶电流越小, 船体钢的腐蚀速率越低。湿态绝缘材料  $R_e$  的形成与绝缘材料的材质有关, 选择合适的电绝缘材料是防止白铜-船体钢电偶腐蚀的关键。

**关键词** 电偶腐蚀; 电绝缘处理; 湿态绝缘材料; 电子电阻

分类号 TG172.5 文献标识码 A

## Effect of moistened electrical insulation on galvanic corrosion behavior

Zhao Xin<sup>1</sup> Hu Yulong<sup>1,\*</sup> Dong Fu<sup>1</sup> Zhang Xiaodong<sup>2</sup> Wang Zhiqiao<sup>1</sup>

1) College of Science, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, Hubei, China

2) Office of Research & Development, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, Hubei, China.

✉Corresponding author, E-mail: huy10702@hotmail.com

**Abstract** The effect of moistened electrical insulation on galvanic corrosion behavior was investigated by simulated galvanic corrosion tests treated with electrical insulation, which were performed by series connection with different resistances or three kinds of moistened insulation materials between dissimilar metals. The results showed that insulation materials under moist condition can transform into electrical conducting materials. The resistances of moistened insulation materials ( $R_m$ ) contain ionic resistance ( $R_i$ ) and electrical resistance ( $R_e$ ), which are produced respectively by ionic conducting and electrical conducting. The corrosion behaviors of hull steels in the couples containing moistened insulation materials relate mainly to their  $R_e$ . When  $R_e$  is not higher than  $1\text{k}\Omega$ , the galvanic currents of the couples containing resistances may higher than that of the short-circuit couple, and the corrosion rates of hull steels among the couples containing resistances may higher than that among the short-circuit couple. When  $R_e$  is higher than  $1\text{k}\Omega$ , the galvanic currents of the couples containing resistances decreased with the increase of  $R_e$ , and the corrosion rates of hull steels among the couples containing resistances decreased with the increase of  $R_e$ . The formation of  $R_e$  of moistened insulation material related to the nature of insulation material, the key to prevent galvanic corrosion of hull steel-cupronickel couple treated with electrical insulation is the selection of insulation material.

**Key Words** Galvanic corrosion; Treatment of electrical insulation; Moistened insulation materials; Electrical resistance

作者简介: 赵欣 (1987-), 女, 硕士研究生, E-mail: [zhaoxin-198795@163.com](mailto:zhaoxin-198795@163.com).

胡裕龙\* (1973-), 男, 副教授, 研究方向: 金属腐蚀与防护 E-mail: huy10702@hotmail.com

为满足不同使用性能的需求，船舶（尤其是舰船）内存在大量的异种金属连接构件，因此存在较为严重的电偶腐蚀问题<sup>[1,2]</sup>。在异种金属间进行电绝缘处理是常用的电偶防腐方法，如在金属表面进行表面处理<sup>[3]</sup>、在异金属连接部位之间添加绝缘材料<sup>[4]</sup>、将异金属接头绝缘包覆以隔离介质<sup>[5]</sup>等。对于电绝缘处理的异种金属连接构件，绝缘性能的好坏直接决定着防腐的效果<sup>[6,7]</sup>。在绝缘材料选用和使用过程中的绝缘性能评价通常采用测量电阻的方法，如海水管路密封垫片的电阻要求不低于 500kΩ<sup>[4]</sup>，使用中的海水管路在干燥后的电阻大于 1kΩ 即认为电绝缘处于合格状态。然而，由于异种金属构件的实际使用状态为湿态，干态电阻无法准确地评估湿态下的绝缘性能变化，用干态时的电阻评价电绝缘构件的绝缘效果及其相关的腐蚀问题存在明显的不合理性。绝缘材料由于吸水、老化等原因可导致绝缘性能下降<sup>[8-10]</sup>，从而使电绝缘处理构件的防腐蚀效果下降<sup>[11]</sup>，引起电绝缘构件的异常腐蚀。目前，测量海水中异种金属间的电位差是评价电绝缘状态的主要方法。如当白铜-钢连接的海水管路充满海水时，测量的电位差大于 150mV 即认为电绝缘处于合格状态<sup>[12]</sup>。然而，对于异金属间的电位差评判指标的确定依据，目前还未见相关的系统研究，湿态电绝缘时电偶对中金属的腐蚀行为尚不清楚。因此，非常有必要对电绝缘异种金属构件的绝缘性能的变化及其对电偶腐蚀的影响进行研究，以正确评价电绝缘部件的防腐情况及其阳极性金属的腐蚀行为。

本文通过在船体钢和海水管路用白铜电偶对中分别串联不同阻值的电阻和不同湿态绝缘材料，通过测量绝缘材料的湿态电阻，进行湿态电绝缘异种金属连接构件的模拟实验，以研究湿态绝缘性能对船体钢-白铜电偶对中钢腐蚀行为的影响。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验选用低合金高强度船体结构钢（简称船体钢）和 BFe10-1-1 合金（简称 B10 合金）作为实验金属材料，二者的化学成分（质量分数，%）分别见表 1。

表 1 船体钢和 B10 合金的化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of low-alloy high strength steel (hull steel) and B10 alloy (mass fraction/%)

| Material   | C      | Si      | Mn       | S      | P      | Ni      | Cr      | Pb     | Zn     | Cu      | Fe    |
|------------|--------|---------|----------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|---------|-------|
| hull steel | ≤0.11  | 0.5-0.8 | 0.6-0.12 | ≤0.015 | ≤0.025 | 0.5-0.8 | 0.6-0.9 | ---    | ---    | 0.4-0.6 | Bal.  |
| B10        | <0.010 | ---     | ≤0.789   | <0.005 | ---    | ≤10.73  | ---     | <0.010 | ≤0.029 | Bal.    | ≤1.74 |

为了考察异种金属间的绝缘电阻对异种金属电偶腐蚀的影响，选用目前船用石棉纤维、氯丁橡胶和聚氯乙烯作为实验用绝缘材料，分别标记为 J1、J2 和 J3。船用石棉纤维和氯丁橡胶片分别由浙江凯灵船厂和江苏科技大学提供，聚氯乙烯板为市场采购的台塑集团产品。

1.2 绝缘材料的性能测试

1.2.1 吸水率实验

参照 GB/T 1034 中的实验方法，进行绝缘材料吸水率的测定。实验时将表面积为 10cm<sup>2</sup> 的样品浸泡在 (30±1) °C 的 3%NaCl 溶液中，使用精度为 0.0001g 的分析天平定期进行称重，将实验材料的增重（吸水量）除以初始重量即为吸水率。

1.2.2 绝缘材料湿态电阻的测量

将面积为 30cm<sup>2</sup> 的绝缘材料试样固定在自行设计的测试装置中，采用电化学阻抗法测量绝缘材料的湿态电阻 ( $R_m$ )，测试仪器为 CS350 电化学工作站，测试频率 6000Hz，施加 20mV 的电位偏振，测试装置及电化学工作站接线如图 1 所示。

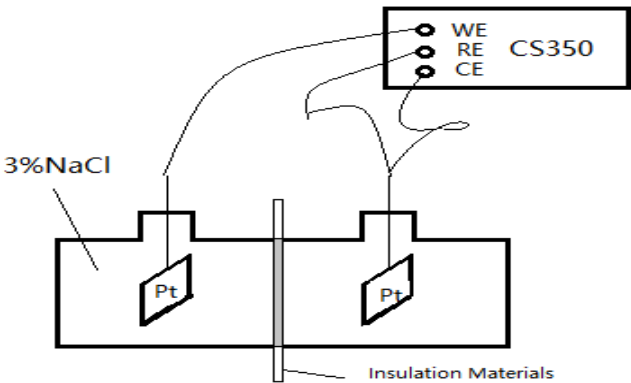


图 1 湿态绝缘电阻测量示意图

Fig. 1 Schematic outline of resistance measurement of moistened insulation materials

1.3 电偶腐蚀实验

金属试样的实验面面积为  $4\text{cm}^2$ ，实验面经砂纸打磨至 1000#后，用丙酮和无水乙醇依次清洗后干燥待用。将面积比为 1:1 的船体钢与 B10 固定偶接。在电偶对间分别串联 10, 2, 1, 0.5 和  $0.2\text{k}\Omega$  的电阻，或串联不同的绝缘材料。将电偶对浸泡在  $(30\pm 1)^\circ\text{C}$  的 3%NaCl 溶液中，船体钢与 B10 的实验面间距为 5cm，实验周期为 48h。为了模拟电绝缘构件实际使用中的绝缘状态，将绝缘材料在室温 3% NaCl 溶液中浸泡 90d 后再串联入电偶对外电路进行模拟湿绝缘状态下的实验。试样的连接及电化学测试示意图如图 2 所示。以饱和甘汞电极（SCE）为参比电极、Pt 片为辅助电极，使用 CST500 电偶腐蚀测试仪定期测量电偶对中两种金属的电位和它们之间的电偶电流，使用 CS350 电化学工作站测量电偶对中船体钢在腐蚀电位下的电化学阻抗谱，阻抗谱测试时的电位偏振为 10mV，频率范围为  $10^5\sim 10^{-2}\text{Hz}$ 。为了对比，同时进行船体钢与 B10 短路连接的电偶实验。

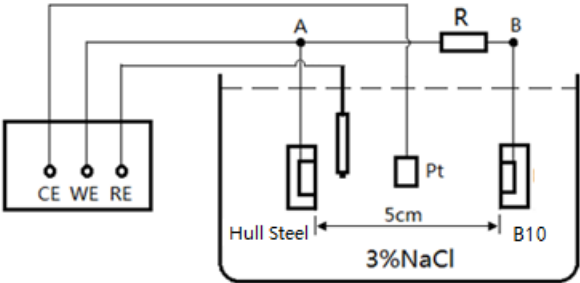


图 2 电偶腐蚀实验装置示意图

Fig. 2 Schematic outline of galvanic corrosion experiment device

2 结果与讨论

2.1 绝缘材料的性能测试

2.1.1 吸水率的测量结果

3 种绝缘材料的吸水率随浸泡时间的变化曲线如图 3 所示。可看出，J1 的吸水率明显大于 J2 的，J2 的吸水率又明显大于 J3 的。从吸水率的变化过程看，J1 的吸水率先快速增大，浸泡 8d 后吸水率基本趋于稳定；J2 的吸水率开始增大较快，10d 后吸水率仍缓慢上升；J3 的吸水率很小，随着浸泡时间延长吸水率略有增加。

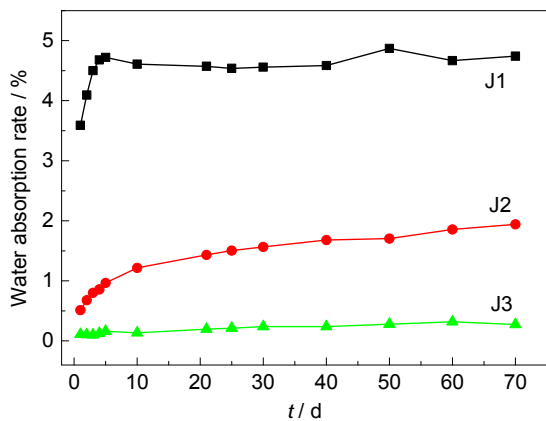


图 3 三种绝缘材料吸水率变化曲线

Fig. 3 Variations of water absorption rates of three insulation materials

2.1.2 绝缘材料湿态电阻 ( $R_m$ ) 的测量结果

实验用绝缘材料的湿态电阻 ( $R_m$ ) 随浸泡时间的变化曲线如图 4 所示。在实验初期, J3 的  $R_m$  明显大于 J1 的, J1 的  $R_m$  又明显大于 J2 的。随着浸泡时间的延长, J1 的  $R_m$  急剧下降, 浸泡 8d 后 J1 的  $R_m$  基本趋于稳定, 随着浸泡时间的延长略有下降。J2 的  $R_m$  随浸泡时间的变化不大, 甚至随着浸泡时间的延长略有增大。J3 的  $R_m$  随着浸泡时间的延长而缓慢下降。在浸泡 10d 后, J3 的  $R_m$  明显大于 J2 的, J2 又明显大于 J1 的。对比图 3 和 4 可看出, 对于 J1 和 J3, 绝缘材料的  $R_m$  与吸水率有明显的对应关系, 即随着浸泡时间的延长, 材料的吸水率增大,  $R_m$  下降; 而对于 J2,  $R_m$  与吸水率之间对应关系不明显。浸泡 90d 后, J1, J2 和 J3 的  $R_m$  分别约为 300, 4000 和 8000 $\Omega$ 。

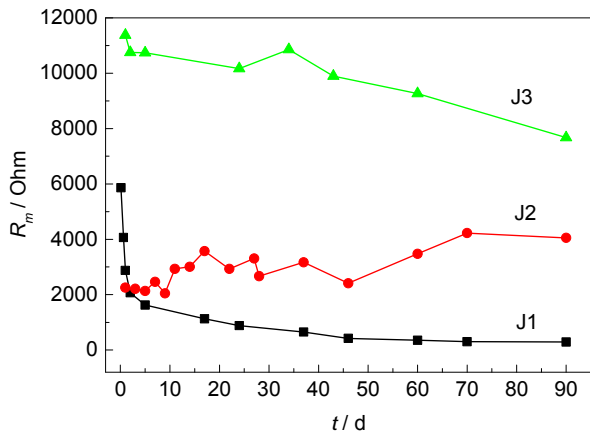


图 4 三种绝缘材料的湿态电阻 ( $R_m$ ) 变化图

Fig. 4 Changes of resistances of three moistened insulation materials ( $R_m$ )

2.2 串联不同电阻时的电偶腐蚀实验结果

2.2.1 电位

船体钢的自腐蚀电位及电偶对中船体钢的腐蚀电位随时间的变化曲线如图 5a 所示。在浸入 3%NaCl 溶液后, 船体钢的自腐蚀电位及电偶对中船体钢的腐蚀电位迅速负移, 自腐蚀电位在实验 2h 后基本趋于稳定, 而电偶对中船体钢的腐蚀电位约在实验 12h 后基本趋于稳定。浸泡 36h 后, 船体钢的自腐蚀电位约为-0.610V。对于电偶对中的船体钢, 串联不同电阻时的稳定电位相差不大,

浸泡 36h 后，腐蚀电位为-0.650~-0.665V。在实验时间内，相对于自腐蚀电位，电偶对中的船体钢的电位发生了明显的负移，负移的电位值约为 50mV。以上实验结果表明，电偶作用对船体钢的腐蚀行为产生了明显的影响。司卫华等<sup>[13]</sup>在研究钛合金与钢的电偶腐蚀行为中也发现，在实验时间低于 5d 时，电偶对中钢的电位也低于自腐蚀电位，但随着实验时间的延长，电偶对中钢的电位正于自腐蚀电位。实验初期船体钢电位的迅速负移，应与腐蚀初期试样表面状态的变化有关。

B10 合金的自腐蚀电位及电偶对中 B10 的腐蚀电位随时间的变化曲线如图 5b 所示。在浸入溶液初期，B10 的自腐蚀电位也发生负移，在浸泡 8h 后，B10 的自腐蚀电位基本处于稳定。而对于电偶对中的 B10，在浸入溶液初期，B10 的腐蚀电位也发生负移，但负移的程度与串联的电阻密切相关，串联的电阻  $R$  越大，电位负移越小；在浸泡 12h 后，电偶对中 B10 的电位基本处于稳定，串联的电阻越大，B10 的电位越正。

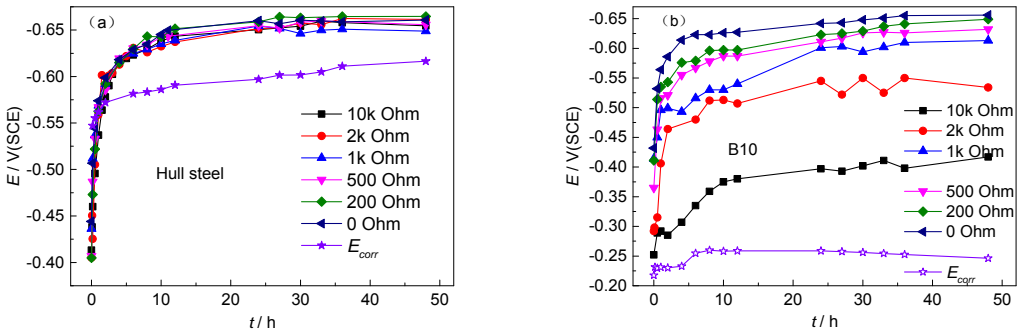


图 5 串联电阻的电偶对的腐蚀电位变化曲线

Fig. 5 Changes of corrosion potentials of the couples containing series resistors, (a) hull steel, (b) B10 alloy

在浸泡 24h 后，B10 合金与船体钢的平均自腐蚀电位差约为 350 mV，电偶对中 B10 与船体钢的电位差 $\Delta E$ （3 个平行试样的平均值）与串联电阻  $R$  的关系如图 6 所示，电偶对中的电位差 $\Delta E$ 随着串联电阻  $R$  的增大而增大。

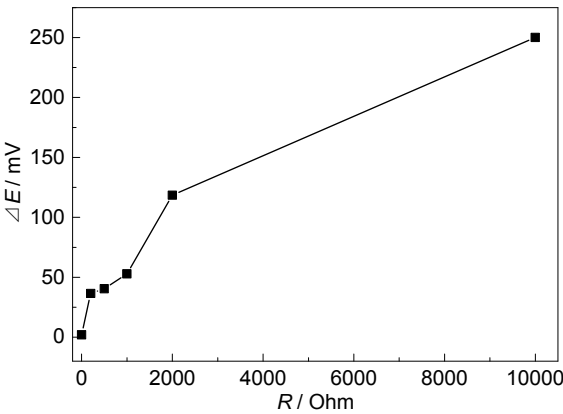


图 6 B10 与船体钢的电位差 $\Delta E$  与串联电阻  $R$  的关系

Fig. 6 Potential difference ( $\Delta E$ ) of B10-hull steel couple as a function of series resistance

### 2.2.2 电偶电流

船体钢和 B10 合金之间的电偶电流  $I_g$  与实验时间的关系曲线如图 7 所示。可以看出，在实验初期（小于 4h），当串联电阻  $R > 1k\Omega$  时，初始电偶电流较小，电偶电流随着时间的延长而快速增

大；而当  $R \leq 1\text{k}\Omega$  时，初始电偶电流较大，随着时间的延长电偶电流快速减小。这表明串联电阻的大小对电偶腐蚀初期有明显的影响。电偶电流的大小与串联电阻、船体钢和 B10 之间的电位差有关。当串联电阻较小时，电偶电流受电偶对的电位差影响较大，随着腐蚀的进行，电偶对中心金属的互相极化而使电位差变小，因而电偶电流随着时间的延长而快速减小；而当串联电阻较大时，电偶电流受串联电阻的影响较大，初始的电偶电流较小，随着实验时间的延长，船体钢试样表面氧化膜逐步遭到破坏而使电偶电流快速增大。在实验 12h 后，电偶电流基本趋于稳定。实验 24h 后的平均稳态电偶电流与  $R$  的关系曲线如图 8 所示。当串联电阻  $R > 1\text{k}\Omega$  时， $R$  越大，电偶电流越小。而当  $R \leq 1\text{k}\Omega$  时， $R$  对电偶电流影响不大，电偶电流基本接近于直接短路时的电偶电流，这可能与试样表面状态有关<sup>[14]</sup>。

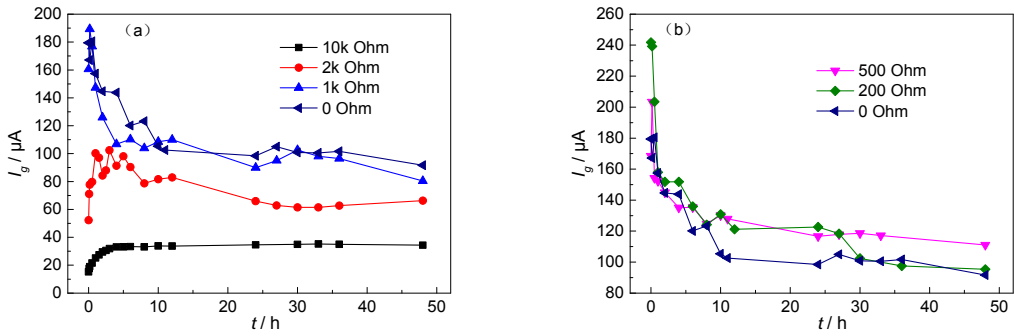


图 7 串联电阻的电偶对电偶电流  $I_g$  随时间的变化曲线

Fig. 7 Changes of galvanic currents ( $I_g$ ) of the couples containing different series resistors with time, (a)  $R \geq 1\text{k}\Omega$ , (b)  $R < 1\text{k}\Omega$

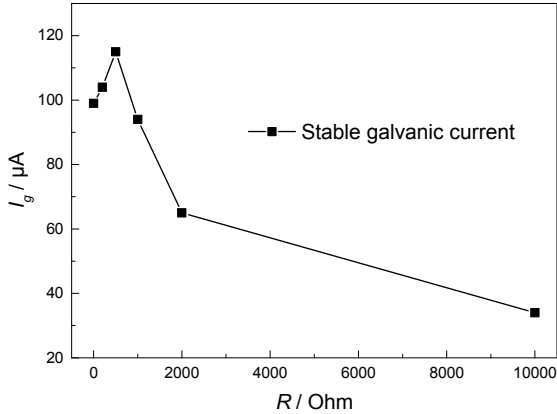


图 8 稳态电偶电流与串联电阻之间的关系曲线

Fig. 8 Stable galvanic current vs. series resistance

### 2.2.3 电化学阻抗谱

腐蚀 48h 时，测定了电偶对中船体钢的电化学阻抗谱，如图 9 所示。以  $LR_s(QR_p)$  为等效电路，使用 Zsimpwin 软件对电化学阻抗谱进行拟合，拟合所得的  $R_p$ （3 次平行实验的平均值）及相应串联电阻时的稳定电位差（24h 后的平均值）如表 2 所示。从图 9 和表 2 可看出，当电偶对中串联电阻  $R \geq 1\text{k}\Omega$  时，船体钢的阻抗谱容抗弧半径均明显大于直接短接时的阻抗谱，阻抗谱容抗弧的半径



明显随着串联电阻的增大而增大，电偶对中船体钢的极化电阻  $R_p$  明显随串联电阻的增大而增大；但当串联电阻  $R < 1\text{k}\Omega$  时，电阻的影响不是很明显，串联电阻时的船体钢的阻抗谱容抗弧半径甚至小于直接短接时的阻抗谱，串联电阻时的船体钢的  $R_p$  甚至小于直接短接时的。孙宝库等<sup>[15]</sup>在研究串联电阻与 B10-Tup 紫铜电偶腐蚀实验中也发现，随串联电阻增大，电偶腐蚀效应先增大后减小的变化趋势。

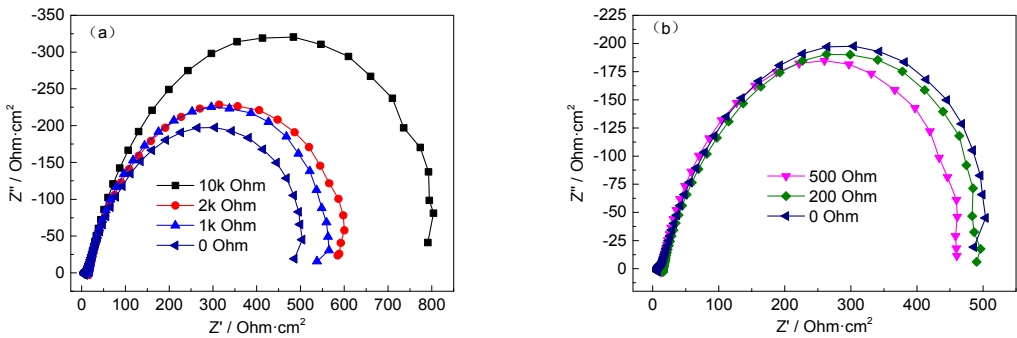


图 9 串联电阻的电偶对腐蚀 48h 后船体钢的电化学阻抗谱  
Fig. 9 EIS of hull steel in the couples containing series resistors after immersion for 48 h,  
(a)  $R \geq 1\text{k}\Omega$ , (b)  $R < 1\text{k}\Omega$

表 2 电偶对的稳定电位差  $\Delta E$  和 EIS 拟合的船体钢极化电阻  $R_p$  随串联电阻  $R$  的变化  
Tab.2 Variations of potential difference ( $\Delta E$ ) of the couple and fitted polarization resistance ( $R_p$ ) of  
hull steel with series resistance ( $R$ )

| $R (\Omega)$ | $\Delta E (\text{mV})$ | $R_p$ of hull steel<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) |
|--------------|------------------------|---|
| 0            | 0                      | 467.2   |
| 200          | 29                     | 500.4   |
| 500          | 34                     | 475.0   |
| 1000         | 49                     | 589.5   |
| 2000         | 120                    | 663.5   |
| 10000        | 252                    | 950.6   |

2.3 串联不同绝缘材料时的电偶腐蚀实验结果

串联入电偶对的 J1, J2 和 J3 的实测湿态电阻  $R_m$  分别为 1600, 4400 和 7300 $\Omega$ , J1 的  $R_m$  明显高于 2.1 节中的测试值，这应与试样的吸水量有关。在进行串联湿态绝缘材料的电偶腐蚀实验时，由两个紫铜片夹住绝缘材料并浸泡在 3%NaCl 溶液中，绝缘材料承受一定的压力，这使绝缘材料的吸收量低于前面单独进行  $R_m$  测试时的吸水量。由于 J1 的吸水率大，电偶腐蚀实验时实际的吸水率会明显低于 2.1 节中  $R_m$  测试时的吸水率，导致 J1 的  $R_m$  的测试值明显增大。

2.3.1 电位

船体钢的自腐蚀电位及电偶对中船体钢的腐蚀电位随时间的变化曲线如图 10a 所示。电偶对中船体钢的腐蚀电位约在腐蚀 12h 后基本趋于稳定，浸泡 36h 后，船体钢的腐蚀电位约为 -660 mV。B10 的自腐蚀电位及电偶对中 B10 的腐蚀电位随时间的变化曲线如图 10b 所示。串联的绝缘材料的湿态电阻越大，B10 的电位越正。这表明串联绝缘材料时也产生了明显的电偶效应，电偶的作用使 B10 的电位明显负移，负移程度与湿态电阻明显相关。绝缘材料的湿态绝缘电阻越大，B10 的电位负移程度越小。

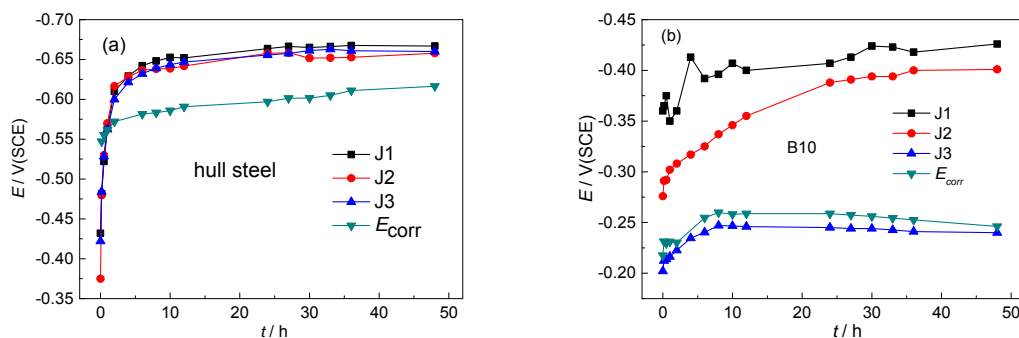


图 10 串联湿态绝缘材料的电偶对的腐蚀电位随时间变化曲线

Fig. 10 Changes of corrosion potentials of the couples containing moistened insulation materials with time, (a) hull steel, (b) B10

### 2.3.2 电偶电流

船体钢和 B10 之间的电偶电流与时间的关系曲线如图 11 所示。图中未给出串联 J3 时的电偶电流，这是由于串联 J3 时的船体钢和 B10 之间的电偶电流很小，接近断路。从图 11 可看出，在浸泡初期，串联 J1 和 J2 的电偶电流很小，随着浸泡时间的延长而迅速增大，电偶电流在浸泡 2h 时达到最大。这是由于 J1 和 J2 的电阻较大，电偶电流主要受串联电阻的影响，随着浸泡时间的延长，由于船体钢试样表面氧化膜逐步遭到破坏而使电偶电流快速增大。随着电偶腐蚀继续发展，电偶电流逐渐趋于稳定，直接短路时的稳定电偶电流明显大于串联 J1 时的电偶电流，串联 J1 的稳定电偶电流又明显大于串联 J2 时的，即串联的绝缘材料的湿态电阻越大，电偶电流越小。这表明，电子可以流过电偶间串联的湿态绝缘材料而产生电偶电流。对比前面的吸水率实验结果可知，电子流过绝缘材料的阻力与吸水率、湿态电阻有关，吸水率越大，湿态电阻越小，电子流动的阻力越小，电偶电流越大，电偶效应越明显。以上表明，绝缘材料在湿态下可成为电子导电的材料，这可能与渗入的水分、离子和电场作用下产生的空间电荷有关<sup>[16-20]</sup>。但这种作用与材料的材质有关，串联湿态 J3 时，基本不发生电子导电。

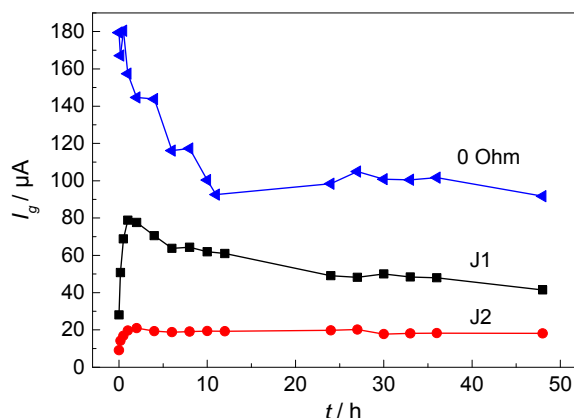


图 11 串联湿态绝缘材料的电偶对的电偶电流  $I_g$  随时间的变化曲线

Fig. 11 Changes of galvanic currents ( $I_g$ ) of the couples containing moistened insulation materials with time



对比图 11 和图 4 可知，绝缘材料的湿态电阻与普通电阻并不完全对应。绝缘材料的湿态电阻可用图 12 的等效电路表示，湿态电阻既包括离子导电引起的离子电阻  $R_i$ ，还包括电子导电引起的电子电阻  $R_e$  [20]，而普通电阻则没有离子电阻的部分。J1 和 J2 的湿态电阻既包含  $R_i$ ，也包含  $R_e$ ，而 J3 的湿态电阻基本不包含  $R_e$ 。对比图 11 和图 7 可知，浸泡过程中 J1 和 J2 的湿态电阻分别约为 1.5 和 4.5k $\Omega$ ，与串联电阻时的情况明显不同；串联 J1 和 J2 时的电偶电流明显小于串联等阻值电阻时的电偶电流。湿态绝缘材料中电荷流动应主要与  $R_e$  有关，根据电偶电流与电位差的关系，可近似获得湿态绝缘材料的  $R_e$ 。浸泡 24h 时，串联 J1 和 J2 的电偶对的金属间电位差分别为 254 和 275mV，电偶电流分别为 49.06 和 19.79 $\mu$ A；浸泡 48h 时，串联 J1 和 J2 的电偶对的金属间电位差分别为 247 和 255mV，电偶电流分别为 41.45 和 18.15 $\mu$ A。由此可得，J1 的  $R_e$  约为 5k $\Omega$ ，而 J2 的  $R_e$  约为 14k $\Omega$ 。串联 J3 时的电偶电流接近为 0，这表明湿态 J3 的  $R_e$  非常大。

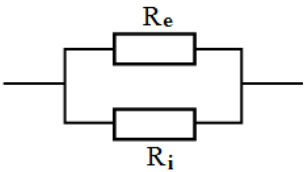


图 12 湿态绝缘材料的等效电路模型

Fig. 12 Equivalent circuit model of moistened insulation material

2.3.3 电化学阻抗谱

在浸泡 48h 时，对串联绝缘材料电偶对中的船体钢进行了电化学阻抗谱测试，得到的电化学阻抗谱如图 13 所示。以  $LR_s(QR_p)$  为等效电路，使用 Zsimpwin 软件对电化学阻抗谱进行拟合，拟合所得的  $R_p$ （3 次平行实验的平均值）及相应串联绝缘材料时的稳定电位差  $\Delta E$ （24h 后的平均值）如表 3 所示，自腐蚀时的  $R_p$  平均值为 1754 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。从图 13 可看出，船体钢自腐蚀时的电化学阻抗谱的容抗弧明显大于串联 J3 时的阻抗谱，串联 J3 的阻抗谱容抗弧半径明显大于串联 J2 的，串联 J2 的阻抗谱容抗弧半径明显大于串联 J1 的，而串联 J1 的阻抗谱容抗弧半径明显大于直接短接时的。电化学阻抗谱的结果表明，串联湿态绝缘材料后，船体钢腐蚀时的极化电阻明显大于电偶对短路连接时的极化电阻，而且极化电阻随着绝缘材料湿态电阻的增大而增大；也就是说，串联绝缘材料后，船体钢的腐蚀速率明显降低，而且腐蚀速率随着湿态电阻的增大而减小。电化学阻抗谱的结果同时也表明，串联湿态电阻时的船体钢的极化电阻明显低于船体钢自腐蚀时的，说明湿态绝缘处理的电偶对中船体钢的腐蚀速率大于其自腐蚀时的。

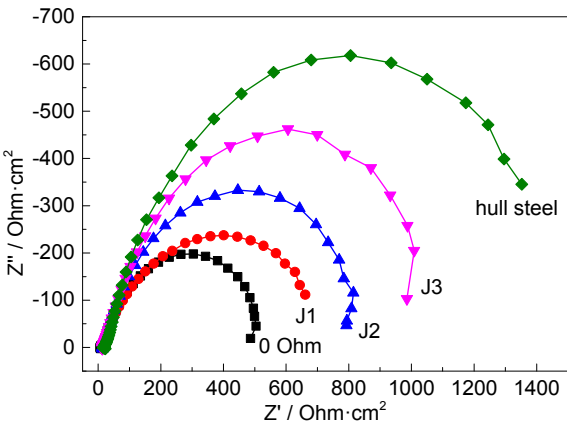


图 13 串联湿态绝缘材料的电偶对浸泡 48h 时的船体钢的电化学阻抗谱

Fig. 13 EIS of hull steel of the couples containing moistened insulation materials after immersion for 48 h

表 3 串联湿态绝缘材料的电偶对的稳定电位差 $\Delta E$  和 EIS 拟合的船体钢极化电阻  $R_p$

Tab.3 Potential differences ( $\Delta E$ ) of the couples containing moistened insulation materials and fitted polarization resistances ( $R_p$ ) of hull steel (表格横纵需要互换)

|  | Open circuit | Series connection with insulation material |       |      |
|--|--------------|--|-------|------|
|  |              | J1   | J2    | J3   |
| $\Delta E$ (mV)                                    | 350          | 247  | 263   | 417  |
| $R_p$ of hull steel ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | 1754         | 765.2                                      | 897.7 | 1454 |

对比表 2 和 3 的结果可知，串联的电阻和湿态绝缘材料对 B10-船体钢电偶对中船体钢的腐蚀有明显的影响。当电偶对中串联电阻时，金属间的电位差 $\Delta E$  随着串联电阻的增大而增大，当串联电阻大于  $1\text{k}\Omega$  时，随着串联电阻的增大，船体钢腐蚀速率减小。根据表 3 的数据估算，当金属间的电位差 $\Delta E$  为  $150\text{mV}$  时，金属间的电阻约为  $4\text{k}\Omega$ ，此时船体钢腐蚀时的  $R_p$  约为  $750 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。当电偶对中串联湿态绝缘材料时，串联 3 种绝缘材料时的 $\Delta E$  均大于  $150\text{mV}$ ， $\Delta E$  与湿态绝缘材料的种类有关， $\Delta E$  随着绝缘材料湿态电阻中电子电阻的增大而增大。对比两种条件下的实验结果可知，用 $\Delta E$  来评价湿态电绝缘状态并不是很准确。如串联湿态石棉橡胶（J1）时，虽然电位差 $\Delta E$  显著大于  $150\text{mV}$ ，但船体钢仍处于较快的腐蚀状态，船体钢腐蚀速率与串联电阻时 $\Delta E$  为  $150\text{mV}$  时的腐蚀状态相当。

当前的评判标准为：海水中使用的管路干燥后，若无短路并且电阻大于  $1\text{k}\Omega$  时即认为电绝缘处于合格状态<sup>[12]</sup>。从本研究的结果看，串联电阻最低湿态绝缘材料 J1 时，实验时的湿态电阻（湿态绝缘材料在 3%NaCl 溶液中）已大于  $1\text{k}\Omega$ ，干燥时（湿态绝缘材料在空气中）的电阻也必高于  $1\text{k}\Omega$ ，由于 J1 在湿态下成为了可电子导电的材料而使船体钢处于较快的腐蚀状态。因此，用管路干燥后的电阻值评判电绝缘的保护状态是不合理的。

以上分析表明，充满溶液时的电位差及干燥后的电阻都不能准确判断异金属连接管路的电绝缘保护状态。湿态电绝缘下的 B10-船体钢电偶对中船体钢的腐蚀状态主要与绝缘材料的电子导电性有关<sup>[20]</sup>。湿态时的电子导电性与绝缘材料的性质有关，因此选择合适的电绝缘材料是防止 B10-船体钢电偶对中船体钢腐蚀的关键，绝缘材料湿态时电子导电性的产生与材质的关系还有待进一步研究。

### 3 结论

（1）绝缘材料的湿态电阻测量值与吸水率有明显的对应关系，随着浸泡时间的延长，材料的吸水率增大，电阻值下降；绝缘材料的湿态电阻与普通电阻并不完全对应，绝缘材料在湿态下可成为电子导电的材料；绝缘材料的湿态电阻既包括离子导电引起的离子电阻  $R_i$ ，还包括电子导电引起的电子电阻  $R_e$ ；电子电阻  $R_e$  的形成与绝缘材料的材质有关。

（2）在 B10-船体钢电偶对中，串联的电阻或湿态绝缘材料对船体钢的电位影响不明显，但对 B10 的电位有明显的影响，电子电阻  $R_e$  越大，B10 的电位越正，B10 与船体钢之间的电位差 $\Delta E$  越大。当电子电阻  $R_e$  小于  $1\text{k}\Omega$  时，串联电阻时的电偶电流可高于直接短接时的电偶电流，船体钢的腐蚀速率可高于直接短接时的；当电子电阻  $R_e$  大于  $1\text{k}\Omega$  时，电阻越大，电偶电流越小，船体钢的腐蚀速率越低。

（3）湿态电绝缘下的 B10-船体钢电偶对中船体钢的腐蚀状态主要与湿绝缘材料的电子电阻  $R_e$  有关。采用充满海水时的电位差及干燥后的电阻不能准确评价异金属连接构件的电绝缘保护状态，选择合适的电绝缘材料是防止 B10-船体钢电偶对中船体钢腐蚀的关键。

## 参考文献

- [1] Basim O H. Galvanic corrosion of carbon-brass couple in chloride containing water and the effect of different parameters [J]. J. Pet. Sci. Eng., 2014, 124:137.
- [2] Yoo J D, Ogle K, Volovitch P. The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel. II. Zinc reactivity and galvanic coupling zinc/steel in presence of zinc corrosion products [J]. Cor. Sci., 2014, 83: 32.
- [3] Liu J H, Li S M, Xie Z B. Effect of surface treatments on galvanic corrosion behavior of titanium alloy TC2 coupled with aluminum alloys and steels [J]. Cor. Sci. Prot. Technol., 2003, 15(1):13.  
(刘建华, 李松梅, 谢志斌. 表面处理对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(1): 13.)
- [4] Jin B, Shen W J. Electrical insulative technology of seawater pipe system on vessels[J]. Mechanical and Electrical Equipment, 2006, 05: 28.  
(金蓓, 沈伟杰. 舰船海水管系电绝缘技术[J]. 机电设备, 2006, 05: 28.)
- [5] Sykes J M, Xu Y. Electrochemical studies of galvanic action beneath organic coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2012, 74(2): 320.
- [6] Santo T F A, Vasconcelos G C, Souza W A, et al. Suitability of carbon fiber-reinforced polymers as power cable cores: Galvanic corrosion and thermal stability evaluation [J]. Mater. Des., 2015, 65: 780.
- [7] Schneider M, Kremmer K, Lämmel C, et al. Galvanic corrosion of metal/ceramic coupling [J]. Cor. Sci., 2014, 80: 191.
- [8] Gillen K T, Bernstein R, Clough L, et al. Lifetime predictions for semi-crystalline cable insulation materials I: Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials [J]. Polym. Degrad. Stab., 2006, 91(91): 2146.
- [9] Wang H Q. Effects of temperature and humidity on embedded components PCB insulating material[J]. Sci. Technol. Eng., 2013, 13(17): 4941.  
(王怀群. 湿度对嵌入元器件印制板绝缘材料的影响[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(17): 4941.)
- [10] Fofana I, Hemmatjou H, Farzaneh M. Low temperature and moisture effects on polarization and depolarization currents of oil-paper insulation [J]. Electr. Pow. Syst. Res., 2010, 80: 91.
- [11] Andreas G, Thomas B, Alois K S, et al. Increased wear of aqueous lubricated short carbon fiber reinforced polyetheretherketone (PEEK/SCF) composites due to galvanic fiber corrosion [J]. Wear, 2010, (268): 871.
- [12] Chen S H. Application of Electric at insulation technology for sea water pipes [J]. GSI Shipbuilding Technology, 2004, (4):37.  
(陈世红. 海水管系电绝缘技术的应用[J]. 广船科技, 2004, (4): 37.)
- [13] Si W H. An investigation on of galvanic corrosion between exhaust system of titanium alloy and hull steel [J]. Dev. Appl. Mater., 2013, (2): 34.  
(司卫华. 钛合金与钢的电偶腐蚀行为研究[J]. 材料开发与应用, 2013, (2): 34.)
- [14] Zhang G A, Yu N, Yang L Y, et al. Galvanic corrosion behavior of deposit-covered and uncovered carbon steel [J]. Corros. Sci., 2014, 86(86): 202.
- [15] Sun B K, Li N, Du M, et al. Galvanic corrosion and electric insulation between Cu-Ni alloy B10 and Tup copper [J]. Corros. Prot., 2010, 31(07): 544.  
(孙保库, 李宁, 杜敏, 等. B10 铜镍合金与 Tup 紫铜的电偶腐蚀及电绝缘[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(07): 544.)

- [16] Zhao J K, Ouyang B H, Zhao X T, et al. Review of influence of water-tree on microstructure and properties of XLPE cable insulation material [J]. *Insul. Mater.*, 2012, 38(10): 2647.  
(赵健康, 欧阳本红, 赵学童, 等. 水树对 XLPE 电绝缘材料性能和微观结构影响的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2010, 43(5): 50.)
- [17] Liao R J, Zhou Z, Hao J, et al. Space charge characteristics of oil immersed paper under moisture and temperature effect [J]. *High Voltage Engineering*, 2012, 38(10): 2647.  
(廖瑞金, 周之, 郝建, 等. 水分和温度联合作用时油浸绝缘纸纸空间电荷特性[J]. *高压电技术*, 2012, 38(10): 2647.)
- [18] Radu I. Electric field calculation and influence of water trees on insulation breakdown in needle-plane geometry [J]. *J. Electrostat.*, 2004, 60: 49.
- [19] Zhou L R, Wu G N, Luo Y. Injection and conduction mechanisms of charge carriers in insulators [J]. *J. Mater. Sci. Eng.*, 2010, 28(1): 102.  
(周力任, 吴广宁, 罗杨. 绝缘介质中载流子注入与传导机理[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, 28(1): 102.)
- [20] Torkaman H, Karimi F. Measurement variations of insulation resistance/polarization index during utilizing time in HV electrical machines – A survey [J]. *Measurement*, 2015, 59: 21.